

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-208136

(43)Date of publication of application : 28.07.2000

(51)Int.Cl.

H01M 4/04  
H01M 4/02  
H01M 4/60  
H01M 4/62  
H01M 10/40

(21)Application number : 11-006382

(71)Applicant : NEC CORP

(22)Date of filing : 13.01.1999

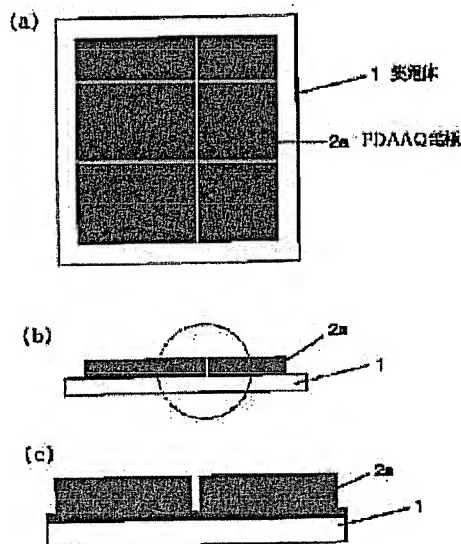
(72)Inventor : KUROSAKI MASAHIITO  
OKADA SHINAKO  
HARADA MANABU  
FUJIWARA MASAKI  
NISHIYAMA TOSHIHIKO

## (54) MANUFACTURE OF BATTERY ELECTRODE, BATTERY ELECTRODE AND SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a manufacturing method for a battery electrode for increasing a capacity per unit area and an electrode ratio occupying in a total battery and facilitating upsizing a battery, and to provide a battery electrode and a secondary battery.

SOLUTION: This manufacturing method for forming a battery electrode for increasing a capacity per unit area and an electrode ratio occupying in a total battery and facilitating upsizing a battery. The steps comprises: a film-forming process for forming a film by depositing an electrode mix including a polymer as an active material on a charge collector 1 to form an electrode; a dividing process for dividing the electrode formed into predetermined plural parts; and a drying process for drying the electrode divided into predetermined plural parts in the predetermined temperature atmosphere.



(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号  
特開2000-208136  
(P2000-208136A)

(43)公開日 平成12年7月28日(2000.7.28)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード*(参考)
H 0 1 M	4/04	H 0 1 M 4/04	A 5 H 0 0 3
	4/02	4/02	B 5 H 0 1 4
	4/60	4/60	5 H 0 2 9
	4/62	4/62	Z
	10/40	10/40	B
審査請求 有 請求項の数7 O L (全 12 頁)			

(21)出願番号 特願平11-6382

(22)出願日 平成11年1月13日(1999.1.13)

(71)出願人 000004237

日本電気株式会社  
東京都港区芝五丁目7番1号

(72)発明者 黒崎 雅人

東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株  
式会社内

(72)発明者 岡田 志奈子

東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株  
式会社内

(74)代理人 100097113

弁理士 堀 城之

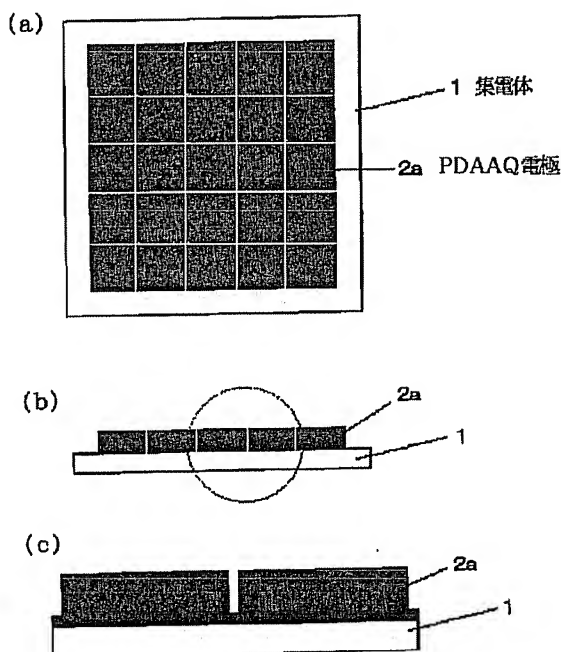
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 電池用電極製造方法、及び電池用電極並びに二次電池

(57)【要約】

【課題】 本発明は、単位面積あたりの容量の増加及び電池全体に占める電極の割合の増加を図り、電池の大型化を容易にする電池用電極製造方法、及び電池用電極並びに二次電池を提供することを課題とする。

【解決手段】 活物質としてポリマーを含む電極合剤を集電体上に成膜して電極を形成する成膜工程と、成膜された後の電極を所定の複数部分に分割する分割工程と、複数部分に分割された電極を所定温度雰囲気内で乾燥させる乾燥工程とを実行して、単位面積あたりの容量の増加及び電池全体に占める電極の割合の増加を図り、電池の大型化を容易にする電池用電極を形成する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 単位面積あたりの容量の増加及び電池全体に占める電極の割合の増加を図り、電池の大型化を容易にする電池用電極製造方法であって、  
活物質としてポリマーを含む電極合剤を集電体上に成膜して電極を形成する成膜工程と、  
当該成膜された後の電極を所定の複数部分に分割する分割工程と、  
当該複数部分に分割された電極を所定温度雰囲気内で乾燥させる乾燥工程とを有することを特徴とする電池用電極製造方法。

【請求項2】 単位面積あたりの容量の増加及び電池全体に占める電極の割合の増加を図り、電池の大型化を容易にする電池用電極製造方法であって、  
導電材としてポリマーを含む電極合剤を集電体上に成膜して電極を形成する成膜工程と、  
当該成膜された後の電極を所定の複数部分に分割する分割工程と、  
当該複数部分に分割された電極を所定温度雰囲気内で乾燥させる乾燥工程とを有することを特徴とする電池用電極製造方法。

【請求項3】 前記活物質に用いるポリマーが、プロトンの吸脱着、及び／またはプロトンを除く他のイオンのドーブ並びに脱ドーブに伴う酸化還元反応を生じる高分子化合物を含むことを特徴とする請求項1に記載の電池用電極製造方法。

【請求項4】 前記導電材に用いるポリマーが、分子主鎖に $\pi$ 共役を有するとともに所定の導電性を有する高分子化合物を含むことを特徴とする請求項2に記載の電池用電極製造方法。

【請求項5】 前記成膜工程が、印刷方法により前記集電体上に前記電極合剤を塗工する工程を含むことを特徴とする請求項1または2に記載の電池用電極製造方法。

【請求項6】 単位面積あたりの容量の増加及び電池全体に占める電極の割合の増加を図り、電池の大型化を容易にする電池用電極構造であって、  
活物質としてポリマーを含む電極合剤を集電体上に成膜して形成した電極を有し、  
前記活物質に用いるポリマーが、プロトンの吸脱着、及び／またはプロトンを除く他のイオンのドーブ並びに脱ドーブに伴う酸化還元反応を生じる高分子化合物を含むことを特徴とする電池用電極構造。

【請求項7】 単位面積あたりの容量の増加及び電池全体に占める電極の割合の増加を図り、電池の大型化を容易にする電池用電極構造であって、  
導電材としてポリマーを含む電極合剤を集電体上に成膜して形成した電極を有し、  
前記導電材に用いるポリマーが、分子主鎖に $\pi$ 共役を有するとともに所定の導電性を有する高分子化合物を含むことを特徴とする電池用電極構造。

【請求項8】 単位面積あたりの容量の増加及び電池全体に占める電極の割合の増加を図り、電池の大型化を容易にする電池用電極構造を有する二次電池であって、  
前記電池用電極構造が、活物質としてポリマーを含む電極合剤を集電体上に成膜して形成した電極を有し、  
前記活物質に用いるポリマーが、プロトンの吸脱着、及び／またはプロトンを除く他のイオンのドーブ並びに脱ドーブに伴う酸化還元反応を生じる高分子化合物を含むことを特徴とする二次電池。

【請求項9】 単位面積あたりの容量の増加及び電池全体に占める電極の割合の増加を図り、電池の大型化を容易にする電池用電極構造を有する二次電池であって、  
前記電池用電極構造が、導電材としてポリマーを含む電極合剤を集電体上に成膜して形成した電極を有し、  
前記導電材に用いるポリマーが、分子主鎖に $\pi$ 共役を有するとともに所定の導電性を有する高分子化合物を含むことを特徴とする二次電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、二次電池技術に関し、特に単位面積あたりの容量の増加及び電池全体に占める電極の割合の増加を図り、電池の大型化を容易にする電池用電極製造方法、及び電池用電極並びに二次電池に関する。

## 【0002】

【従来の技術】電池活物質としてのポリマーは、次のような利点を持つため、広範に研究、開発が行われている。第1に、分子設計が自由であり、官能基や重合度を変化させることにより物性を変えることが容易である。第2に、加工性に優れ、軽く、薄く、フレキシブルな電池を製造することができる。第3に、反応電子数が多く、容量(単位は $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ )が大きい。例えば、ポリピリジンでは約 $348 \text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ の容量を実現でき、ポリ1,5-ジアミノアントラキノンでは約 $338 \text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ の容量を実現できる(第1従来技術)。また、ポリマーを活物質とした場合、例えば、あらかじめ分割パターンを持つマスクを用い、電極を分割した状態にて成膜しその後 $120^\circ\text{C}$ 程度の温度で乾燥するような方法によって、薄膜ながら大面積の電極の作製が可能であった(第2従来技術)。また発電性能劣化の防止や発電膜の割れ防止を目的とする従来技術としては、例えば、実開平6-70162号公報に記載のものがある(第3従来技術)。すなわち、第3従来技術は、固体電解質燃料電池であって、一方の側に空気電極が形成され他方の側に燃料電極が形成される発電膜を有している。第3従来技術では、固体電解質層と電極層の熱膨張係数が異なるため、焼成あるいは動作時の温度変化により電極のひび割れ、剥離を生じ易くなり、発電性能が劣化すると考え、このような発電膜を、固体電解質上に塗布した状態で焼成した後に複数領域に分割して作成し

ている。また、電極が固体電解質層（イオン伝導体）上に形成されている。これにより、焼成時や動作時の温度変化による発電膜（＝電極）の割れを防止でき、焼成時や動作時の温度変化による発電膜（＝電極）の反りあるいは固体電解質からの剥離を防止でき、更に、焼成時や動作時の温度変化による発電膜（＝電極）の割れや、焼成時や動作時の温度変化による発電膜（＝電極）の反りあるいは固体電解質からの剥離に起因する発電性能劣化を防止できる機能を有していることが開示されている。

#### 【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、第1従来技術における電池活物質としてのポリマーは、ポリマー分子が溶媒に膨潤あるいは溶解しているため、乾燥時の溶媒除去に伴う体積収縮が大きいため、活物質あるいは導電剤としてのポリマー、バインダー及び溶剤からなる電極合剤を成膜して乾燥する際に電極が一体となって大きく収縮するため、電極乾燥時にひずみが発生し、電極のひび割れ、集電体との剥離等が生じる結果、ポリマーを含んだ電極の厚膜化あるいは電極の大型化が困難であるという問題点があった。

【0004】また第2従来技術において、膜が薄いままで面積を広げて電池の容量を増加させた場合、電極面積とともに、集電体、セパレータの面積も増大し、電解液も増加するため、電池全体積あたりの電極の割合は小さく、大容量化が困難であるという問題点があった。

【0005】また第3従来技術は、固体電解質燃料電池の発電性能劣化防止や発電膜の割れ防止を挙げているが、二次電池における電極膜厚を増大させ電池全体に占める電極の割合を増やすこと、また、電極の大型化を図り電池の大型化を容易に行うことについては開示されていない。本発明は斯かる問題点を鑑みてなされたものであり、その目的とするところは、単位面積あたりの容量の増加及び電池全体に占める電極の割合の増加を図り、電池の大型化を容易にする電池用電極製造方法、及び電池用電極並びに二次電池を提供する点にある。

#### 【0006】

【課題を解決するための手段】本発明の請求項1に記載の要旨は、単位面積あたりの容量の増加及び電池全体に占める電極の割合の増加を図り、電池の大型化を容易にする電池用電極製造方法であって、活物質としてポリマーを含む電極合剤を集電体上に成膜して電極を形成する成膜工程と、当該成膜された後の電極を所定の複数部分に分割する分割工程と、当該複数部分に分割された電極を所定温度雰囲気内で乾燥させる乾燥工程とを有することを特徴とする電池用電極製造方法に存する。また本発明の請求項2に記載の要旨は、単位面積あたりの容量の増加及び電池全体に占める電極の割合の増加を図り、電池の大型化を容易にする電池用電極製造方法であって、導電材としてポリマーを含む電極合剤を集電体上に成膜して電極を形成する成膜工程と、当該成膜された後の電

極を所定の複数部分に分割する分割工程と、当該複数部分に分割された電極を所定温度雰囲気内で乾燥させる乾燥工程とを有することを特徴とする電池用電極製造方法に存する。また本発明の請求項3に記載の要旨は、前記活物質に用いるポリマーが、プロトンの吸脱着、及び／またはプロトンを除く他のイオンのドーブ並びに脱ドーブに伴う酸化還元反応を生じる高分子化合物を含むことを特徴とする請求項1に記載の電池用電極製造方法に存する。また本発明の請求項4に記載の要旨は、前記導電材に用いるポリマーが、分子主鎖に $\pi$ 共役を有するとともに所定の導電性を有する高分子化合物を含むことを特徴とする請求項2に記載の電池用電極製造方法に存する。また本発明の請求項5に記載の要旨は、前記成膜工程が、印刷方法により前記集電体上に前記電極合剤を塗工する工程を含むことを特徴とする請求項1または2に記載の電池用電極製造方法に存する。また本発明の請求項6に記載の要旨は、単位面積あたりの容量の増加及び電池全体に占める電極の割合の増加を図り、電池の大型化を容易にする電池用電極構造であって、活物質としてポリマーを含む電極合剤を集電体上に成膜して形成した電極を有し、前記活物質に用いるポリマーが、プロトンの吸脱着、及び／またはプロトンを除く他のイオンのドーブ並びに脱ドーブに伴う酸化還元反応を生じる高分子化合物を含むことを特徴とする電池用電極構造に存する。また本発明の請求項7に記載の要旨は、単位面積あたりの容量の増加及び電池全体に占める電極の割合の増加を図り、電池の大型化を容易にする電池用電極構造であって、導電材としてポリマーを含む電極合剤を集電体上に成膜して形成した電極を有し、前記導電材に用いるポリマーが、分子主鎖に $\pi$ 共役を有するとともに所定の導電性を有する高分子化合物を含むことを特徴とする電池用電極構造に存する。また本発明の請求項8に記載の要旨は、単位面積あたりの容量の増加及び電池全体に占める電極の割合の増加を図り、電池の大型化を容易にする電池用電極構造を有する二次電池であって、前記電池用電極構造が、活物質としてポリマーを含む電極合剤を集電体上に成膜して形成した電極を有し、前記活物質に用いるポリマーが、プロトンの吸脱着、及び／またはプロトンを除く他のイオンのドーブ並びに脱ドーブに伴う酸化還元反応を生じる高分子化合物を含むことを特徴とする二次電池に存する。また本発明の請求項9に記載の要旨は、単位面積あたりの容量の増加及び電池全体に占める電極の割合の増加を図り、電池の大型化を容易にする電池用電極構造を有する二次電池であって、前記電池用電極構造が、導電材としてポリマーを含む電極合剤を集電体上に成膜して形成した電極を有し、前記導電材に用いるポリマーが、分子主鎖に $\pi$ 共役を有するとともに所定の導電性を有する高分子化合物を含むことを特徴とする二次電池に存する。

#### 【0007】

【発明の実施の形態】以下に示す各実施形態の特徴は、活物質あるいは導電材としてポリマーを含む電極合剤を集電体（電子伝導体）上に成膜し、成膜された後の電極を複数部分に分割し、その後乾燥させる点にある。これにより、電極乾燥時の溶媒の蒸発に伴う体積変化（収縮）に主因すると考えられる電極のひび割れや剥離を低減できるようになる。また電極の厚膜化を実現することが可能となる結果、単位面積あたりの容量（ $\text{mAh} \cdot \text{cm}^{-2}$ ）を増加させ、電池全体に占める電極の割合を増加させることができるようになる。同時に、電極の大型化を実現することが可能となる結果、電池の大型化を容易にすることができるようになるといった効果を奏する。以下、本発明の実施形態を図面に基づいて詳細に説明する。

【0008】（第1実施形態）活物質に用いるポリマーとして、プロトンの吸脱着、あるいは他のイオンのドーブ及び／または脱ドーブに伴う酸化還元反応を生じる高分子化合物を用いる。プロトン吸脱着の関与する高分子化合物の例として、ポリアニリンなどの分子内にアミノ基を有する高分子またはその誘導体、ポリピロール、ポリピリジン、あるいはポリピリジンなどの含窒素化合物またはその誘導体、アントラキノン、ベンゾキノンなどのキノイド構造を含む化合物の重合体またはその誘導体を用いる。

【0009】プロトン以外のイオンのドーブ及び／または脱ドーブの関与する高分子化合物の例としては、ポリチオフェン、ポリパラフェニレン、ポリアニリン、あるいはその誘導体、またはポリピロール、ポリチオフェン等の複素環ポリマー、あるいはその誘導体などを用いることができる。

【0010】導電材に用いるポリマーとしては、分子主鎖に $\pi$ 共役を有するとともに所定の導電性を有する高分子化合物を用いる。これらの例としては、ポリアセン系高分子、ポリチオフェン、ポリアセチレン、ポリパラフェニレン、ポリパラフェニレンビニレン、ポリチオフェンビニレン、ポリアニリン、ポリピロール、ポリチオフェン、ポリセレンフェン、ポリ（3-アルキルチオフェン）、あるいはポリイソチアナフテンなどを用いることができる。

【0011】また、電極の導電性を増すために、グラファイト、カーボンブラック、アセチレンブラックなどの炭素材料を導電材として併用するとさらに好適である。

【0012】集電体1の例としては、カーボン板、導電性ゴム、あるいは金属の板、あるいは箔などであり、電解液に腐食されないものを適宜選んで用いればよい。

【0013】活物質と導電材の結合力を確保し、また電極を集電体1上に固定化するために、有機バインダーを用いる。その種類としては、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリアクリル酸エステル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリウレタン樹脂、セルロース樹脂、ポリオ

レフィン樹脂、ポリビニル樹脂、フッ素系樹脂、あるいはポリイミド樹脂などの熱可塑性樹脂が挙げられる。また、これらの熱可塑性樹脂には、官能基を導入した化合物（アクリレートモノマーまたはオリゴマー）を混入させて使用することもできる。また、アクリレート、オリゴマー単独、あるいはオリゴマーとモノマーとの混合系も使用することができる。特に好ましいバインダーとしては、ポリフッ化ビニリデン、スチレン・ブタジエン共重合体、あるいは水素添加スチレン・ブタジエン共重合体が挙げられる。

【0014】合剤の作製法としては、上記の材料から適宜に選択された活物質、導電材、バインダーを混合し、このものに、トルエン、メチルエチルケトン、N-メチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルホルムアミドなどの有機溶媒、あるいはこれらの混合物を添加した組成物を加える。そして、ホモジナイザー、ボールミル、サンドミル、ロールミルなどの分散機を用いて混合分散することにより調製する。

【0015】成膜工程における成膜法としては、ディスペンサー、グラビア、ダイヘッド、スクリーン印刷、オフセット印刷などの一般的な印刷方法により集電体1上に上記合剤を塗工する。また、厚い膜を成膜する場合には集電体1上に設置した枠内に上記合剤を流し込むのが好適である。

【0016】電極の分割に用いる治具としては、先端断面形状がV字型をしたへら、先端断面形状がV字型をしたローラー、針（ニードル）、釘、ワイヤー、ネット、メッシュ、板、あるいは特定のパターンを持った型である。これらの治具を電極に押しつける、あるいは擦過することにより電極を複数の部分に分割する。

【0017】図1は本発明にかかる電池用電極製造方法の第1実施形態で作製したPDAAQ電極2aを説明するための図であって、同図(a)はPDAAQ電極2aの上面図、同図(b)はPDAAQ電極2aの断面構造の模式図であり、同図(c)はPDAAQ電極2aの断面の微細構造図である。分割部分は、成膜後に塗膜の一部、あるいは全部を除去して形成される。特に、集電体1を露出させ、電極を完全に分割するのが最も好適である。

【0018】さらに、成膜、分割した電極合剤を乾燥させて電極を得る。乾燥工程における熱源として熱風、赤外線、マイクロ波、高周波などおよびこれらの組み合わせが挙げられる。

【0019】マスクを用いて電極を細分化して成膜する方法は、従来より広く知られ、実施されている。しかし、この製法では、図7(b)に示すように電極の膜厚が増大した際に、マスク除去の工程において電極2fがマスク3とともに持ち上げられ、集電体1との剥離が生じる。特開平10-223209号公報には、端子取り付け用の非塗工部を得るため、電極を分割する製法が開

示されている。しかし、電極の分割は電極の乾燥後である。

【0020】本発明にかかる各実施形態は、成膜後に電極を分割して、その後に乾燥を行うことにより、電極のひび割れまたは集電体1からの剥離を防止して、電極の厚み、および面積の増大を容易にすることを特徴としており、上記、従来公知の方法とは、目的、構成、効果とも全く異なる。

【0021】成膜した電極を乾燥する際に生じる現象を以下に詳しく説明する。合剤中のポリマーは溶媒を取り込んで膨潤あるいは溶解している。乾燥時にはこの溶媒が蒸発するため、電極は激しく収縮する。一方、集電体1は電極の乾燥前後で体積変化がない。従って、両者の体積変化の違いにより、乾燥時には電極内部でひずみが生じる。電極の面積または厚みの少なくとも何れかが増すにつれて、このひずみが大きくなり、電極と集電体1の剥離、および電極のひび割れ(図2(a)中でジグザグ線で表記)が発生する。

【0022】図2は従来方法の第1比較例により作製した一体構造のPDAAQ電極2bを説明するための図であって、同図(a)はPDAAQ電極2bを乾燥した時のひずみを模式的に示す図であり、同図(b)はPDAAQ電極2aのひずみが分散された様子を模式的に示す図である。電極のひび割れが発生する理由について、図を用いて説明する。上記の理由により、電極は乾燥時に、収縮しようとする。そして、図2(a)の四隅に向かう矢印↑に示す方向にひずみが生じる。電極の面積が増加するにつれ、このひずみは大きくなり、割れを生じる原因となる。本発明の電池用電極製造方法により、電極を分割すると、図2(b)に示すように、ひずみは電極各分割部に分散されて小さくなる。その結果、電極のひび割れを防ぐことができる。

【0023】次に電極の剥離が発生する理由について、図を用いて説明する。図3は従来方法の第1比較例に本発明を適用して作製した一体構造のPDAAQ電極を説明するための図であって、同図(a)、(b)はPDAAQ電極2a、2bにおける、乾燥時のひずみによる集電体1からの剥離の様子を模式的に示す図であり、同図(c)はPDAAQ電極2aに本発明を適用して、乾燥時のひずみと集電体1からの剥離が抑制された様子を模式的に示す断面図である。図3(a)に示すように、電極下部では集電体1と密着しているために、乾燥時の収縮は小さいものとなる。一方、電極上部では集電体1の制約がないため、大きく収縮する。電極膜厚の増大とともに、電極下部と上部の収縮の差は大きくなり、電極内部にひずみを生じる。図3(b)に示すように、電極は湾曲してこのひずみを緩和する。そのために、膜厚の増大に伴い、ひずみ、湾曲とも大きくなり、電極の剥離を生じ易くなる。本発明の電池用電極製造方法により、電極を分割すると、図3(c)に示すように、電極内部の

ひずみは各分割部に分散されて小さくなるため、電極の剥離を防ぐことができる。

【0024】上記の通り、本発明の電池用電極製造方法により電極を分割することで、面積増加による電極のひび割れ、あるいは膜厚増加による集電体1からの剥離を防止することができる。

【0025】更に詳しく、第1実施形態の製法を説明する。集電体1としてカーボン板(例えば、サイズ:70×70×0.6mm)、活物質としてポリ1,5-ジアミノアントラキノン(以下、PDAAQ)、導電材として気相成長カーボンファイバー(以下、VGCF)、バインダーとしてポリフッ化ビニリデン(以下、PVDF)を用いた。PDAAQ:VGCF:PVDF=46:46:8(重量比)で混合し、N,N-ジメチルホルムアミド(以下、DMF)を加えて電極合剤のペーストを作製した。このペーストを十分に攪拌し、カーボン板上に50mm×50mmのマスクを設置し、ペーストを流し込み成膜した。成膜後、マスクを取り除き、先端断面形状がV字型をしたへらを用いて図1(a)に示すパターンの通りに電極を分割した。分割された電極の大きさは約10×10mmである。使用したへらは、ポリエチレン製、へらの幅は1mm、厚さ約500μm、先端の角度は約45度であった。その後、電極を120℃の熱風循環炉に入れて乾燥させ、DMFを除去した。

【0026】マスクの厚さを約200μmから約1400μmまで、約200μmおきに用意し、各厚さのマスクにつき100枚の電極を作製した。乾燥に伴い、電極の膜厚はおおよそ半分に収縮し、乾燥後の電極の膜厚は約100~700μmであった。作製した電極は肉眼にて、割れあるいは剥離の有無を調べ、良品と不良品とに区別した。第1実施形態で作製した電極の各膜厚に対する歩留まりを図8に示す。また、歩留まりが80%以上確保できる最大の膜厚を、本製法での最大膜厚と定義する。その結果、1200μmのマスクを用いた際、第1実施形態での最大膜厚は約600μmであった。第1実施形態の製法により、比較例に比べて、同じ面積で厚い電極を作製することができた。

【0027】図9は本発明の第1実施形態により作製したPDAAQ電極2aおよび従来方法の第1,2比較例により作製したPDAAQ電極2b,2fの放電特性を比較して示す図である。最大膜厚の良品(実測膜厚:約603μm)を用いて、放電特性を調べた。その結果を図9に示す。測定は約500mlのガラスビーカーにて行い、電解液には約40%硫酸、対極には集電体1と同形、同素材のカーボン板、参照電極にはAg/AgCl(銀/塩化銀)電極を用いて、充放電レート約1mA・cm<sup>-2</sup>にて行った。第1実施形態の電極は、従来方法で作製した電極の4倍もの約0.55mAh・cm<sup>-2</sup>の容量が得られた。

【0028】以上説明したように、第1実施形態によれ



ば、成膜後の電極を分割することにより、乾燥時の体積収縮に伴うひずみを分散し、割れあるいは剥離を防ぐことができる。従って、電極面積及び厚みの増大を可能となる結果、この電極を電池用電極として使用した場合、第 1 に、電極面積の増大が可能となることにより、小さい電極を組み合わせで一体化するなどといった手間が省け、その結果、電池の大型化が容易となる。また第 2 に、電極膜厚の増大が可能となることにより、電極の体積および重量を増加させることができ、その結果、電池の容量増加が可能となる。また第 3 に、同じ膜厚であつても、一体構造の電極に比べて電極構造の保持力が向上しているため、使用中の脆化、弛緩がなく、かつ長期間安定した動作が可能となるといった効果を奏する。

【0029】（第 2 実施形態）第 1 実施形態と同じ活物質、導電材、バインダーを用いて電極合剤を作製し、同様な方法で成膜を行った。成膜後、型を押しつけて電極を分割した。分割後の P D A A Q 電極 2 c の模式図を図 4 に示す。分割された電極の直径は約 10 mm である。使用した型はステンレス製で、押しつけ時に電極の剥離を避けるために先端が細くなっている。その後、電極を約 120℃の熱風乾燥機で乾燥させ、DMF を除去した。

【0030】図 8 は本発明の第 2 実施形態により作製した P D A A Q 電極 2 c の各膜厚および従来方法の第 1, 2 比較例により作製した P D A A Q 電極 2 b, 2 f の各膜厚に対する歩留まりを示す図である。第 1 実施形態と同様にマスク厚を変化させて、各膜厚につき 100 枚の電極を作製した。図 8 に示すように、第 2 実施形態の最大膜厚は約 500  $\mu\text{m}$  であった。第 2 実施形態の製法により、第 1 実施形態と同様に、厚い電極が得られることが判明した。

【0031】図 9 は本発明の第 2 実施形態により作製した P D A A Q 電極 2 c および従来方法の第 1, 2 比較例により作製した P D A A Q 電極 2 b, 2 f の放電特性を比較して示す図である。第 2 実施形態で作製した最大膜厚の良品（実測膜厚：約 495  $\mu\text{m}$ ）の放電特性を図 9 に併せて示す。電池セルの構成、放電レートは第 1 実施形態と同様である。第 2 実施形態においても、比較例に比べて放電容量が増加しており、本製法による電極の厚膜化の効果が確認された。

【0032】（第 3 実施形態）図 5 は本発明にかかる電池用電極製造方法の第 3 実施形態で作製した P D A A Q 電極 2 d, 2 e を説明するための図であつて、同図

(a) は P D A A Q 電極 2 d, 2 e を断面から見た模式図であり、同図 (b) は P D A A Q 電極 2 d, 2 e の断面の微細構造を模式的に示す図である。第 3 実施形態においても、第 1、第 2 実施形態と同様の集電体 1、電極合剤を用いた。成膜方法、分割パターン並びに電極分割方法、および乾燥法は第 1 実施形態と全く同様である。乾燥後に、図 5 (a), (b) に示すとおり電極の分割

部分に同じ組成の電極合剤 2 e を埋め込み、電極を一体化した。その後、約 120℃で再び乾燥したが、埋め込んだ電極合剤は、乾燥時に割れ、剥離を生じることにはなかった。

【0033】図 8 は本発明の第 3 実施形態により作製した P D A A Q 電極 2 d, 2 e の各膜厚および従来方法の第 1, 2 比較例により作製した P D A A Q 電極 2 b, 2 f の各膜厚に対する歩留まりを示す図である。第 1、第 2 実施形態と同様に、膜厚に対する歩留まりを図 8 に示す。第 3 実施形態の最大膜厚は約 600  $\mu\text{m}$  であった。第 3 実施形態の製法により、第 1 実施形態と同等の歩留まりが得られ、かつ平滑な電極を作製することができた。

【0034】図 9 は本発明の第 3 実施形態により作製した P D A A Q 電極 2 d, 2 e および従来方法の第 1, 2 比較例により作製した P D A A Q 電極 2 b, 2 f の放電特性を比較して示す図である。第 3 実施形態で作製した最大膜厚の良品（実測膜厚：約 598  $\mu\text{m}$ ）の放電特性を図 9 に示す。測定条件はすべて第 1、第 2 実施形態と同様である。分割部に再び電極合剤を充填することにより活物質質量が増え、第 1、第 2 実施形態に比較してさらに容量の増加が認められた。

【0035】（第 1 比較例）図 6 は従来方法の第 1 比較例により作製した一体構造の P D A A Q 電極 2 b を上方から見た模式図である。第 1 乃至第 3 実施形態と全く同じ電極合剤、集電体 1 を用いた。第 1 比較例では、図 6 に示すように、一体型の電極を作製した後に、分割は行わなかった。その後、120℃で電極を乾燥した。第 1 乃至第 3 実施形態と同様に、マスクの膜厚を変化させて異なる厚さの電極を作製したが、図 8 に示すように、第 1 比較例における最大膜厚は約 100  $\mu\text{m}$  にすぎなかった。この際に用いたマスクの厚さは約 200  $\mu\text{m}$  である。第 1 比較例で作製した最大膜厚の良品（実測膜厚：約 108  $\mu\text{m}$ ）の放電容量は図 9 に示すとおり、約 0.14 mAh  $\cdot$  cm<sup>-2</sup> であった。測定には第 1 乃至第 3 実施形態と同様に、良品の電極を用いたが、測定中に集電体 1 からの浮きが認められた。第 1 比較例で作製した電極は、集電体 1 との密着性に劣るものと考えられる。

【0036】（第 2 比較例）図 7 は従来方法の第 2 比較例を説明するための図であつて、同図 (a) は従来方法の第 2 比較例に用いたマスク 3 の構造を模式的に示す図であり、同図 (b) は従来方法の第 2 比較例において、成膜後、マスク 3 の除去時に電極が持ち上げられ、集電体 1 から剥離する様子を模式的に示す図である。第 1 乃至第 3 実施形態および第 1 比較例と同じ電極合剤、集電体 1 を用いた。図 7 (a) に示すとおり、あらかじめ分割パターンを持つマスク 3 を用い、電極を分割した状態にて成膜し、その後 120℃にて乾燥した。

【0037】図 8 は本発明の第 1 乃至第 3 実施形態により作製した P D A A Q 電極 2 a, 2 c, 2 d, 2 e の各

膜厚および従来方法の第1, 2比較例により作製したP D A A Q電極2 b, 2 fの各膜厚に対する歩留まりを示す図である。横軸は電極の平均膜厚(単位は $[\mu\text{m}]$ )、縦軸は歩留まり(単位は $[\%]$ )である。第1実施形態により作製したP D A A Q電極2 aに対する歩留まりを●で示し、第2実施形態により作製したP D A A Q電極2 cに対する歩留まりを■で示し、第3実施形態により作製したP D A A Q電極2 d, 2 eに対する歩留まりを▲で示し、第1比較例により作製したP D A A Q電極2 bに対する歩留まりを×で示し、第2比較例により作製したP D A A Q電極2 fに対する歩留まりを◆で示す。

【0038】第1乃至第3実施形態および第1比較例と同様に、第2比較例の製法により各膜厚の電極をそれぞれ100枚作製した。第2比較例においては、図7

(b)に示すように、マスク3の除去時に電極がマスク3とともに持ち上がり、集電体1から剥離するため膜厚の増大は困難であった。第2比較例の最大膜厚は図8に示すとおり、約200 $\mu\text{m}$ であった。

【0039】図9は本発明の第1乃至第3実施形態により作製したP D A A Q電極2 a, 2 c, 2 dおよび従来方法の第1, 2比較例により作製したP D A A Q電極2 b, 2 fの放電特性を比較して示す図である。横軸は放電容量(単位は $[\text{mA h} \cdot \text{cm}^{-2}]$ )、縦軸は出力電圧(単位は $[\text{mV}]$ )である。第2比較例により作製した最大膜厚の良品(実測膜厚:201 $\mu\text{m}$ )の放電容量は、図9に示すとおり、約0.22 $\text{mA h} \cdot \text{cm}^{-2}$ であった。これは、第1乃至第3実施形態に比べ、約1/2~1/3にすぎなかった。

【0040】ここで、前述の実開平6-70162号公報(第3従来技術)と上記各実施形態を比較する。第1に発明の目的に着目すると、第3従来技術では固体電解質燃料電池の発電性能劣化防止や発電膜の割れ防止を挙げているが、本発明の目的は、二次電池において、電極膜厚を増大させ電池全体に占める電極の割合を増やすこと、また、電極の大型化を図り電池の大型化を容易にすることである点において目的を異にする。第2に発明の構成に着目すると、第3従来技術では、電極が固体電解質層(イオン伝導体)上に形成されているのに対し、本発明の電極は集電体1(電子伝導体)上に形成されている点で構成が大きく異なる。また第3従来技術では、電極の分割に関する記述が一切なく、最初から分割された状態に成膜するのか、あるいは成膜後に分割するのかは全く不明である。一方、本発明では成膜された後の電極を複数部分に分割し、このものを乾燥させることにより、特有の効果を発揮させることが可能になる。第3に発明の作用・効果に着目すると、第3従来技術では、固体電解質層と電極層の熱膨張係数が異なるため、焼成、あるいは動作時の温度変化により電極のひび割れ、剥離を生じ易くなり、発電性能が劣化すると説明している。

しかし、いかなる過程を経て電極のひび割れ、剥離に到るのかが全く不明である。一方、本発明では電極のひび割れ、剥離が、電極乾燥時の溶媒の蒸発に伴う体積変化(収縮)に起因すると説明し、割れ、剥離に到る過程を詳細に記述している。そして、上記の構成を具備することにより、課題を解決できることを述べている点において作用・効果を異にする。すなわち、上記の如く、本発明と実開平6-70162号公報では、目的、構成、動作、効果とも異なる。

【0041】なお、本発明が上記各実施形態に限定されず、本発明の技術思想の範囲内において、各実施形態は適宜変更され得ることは明かである。また上記構成部材の数、位置、形状等は上記実施の形態に限定されず、本発明を実施する上で好適な数、位置、形状等にすることができる。また、各図において、同一構成要素には同一符号を付している。

【0042】

【発明の効果】本発明は、成膜後の電極を分割することにより、乾燥時の体積収縮に伴うひずみを分散し、割れあるいは剥離を防ぐことができる。従って、電極面積及び厚みの増大を可能となる結果、この電極を電池用電極として使用した場合、第1に、電極面積の増大が可能となることにより、小さい電極を組み合わせで一体化するなどといった手間が省け、その結果、電池の大型化が容易となる。また第2に、電極膜厚の増大が可能となることにより、電極の体積および重量を増加させることができ、その結果、電池の容量増加が可能となる。また第3に、同じ膜厚であっても、一体構造の電極に比べて電極構造の保持力が向上しているため、使用中の脆化、弛緩がなく、かつ長期間安定した動作が可能となるといった効果を奏する。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明にかかる電池用電極製造方法、及び電池用電極並びに二次電池の第1実施形態で作製したP D A A Q電極を説明するための図であって、同図(a)はP D A A Q電極の上面図、同図(b)はP D A A Q電極の断面構造の模式図であり、同図(c)はP D A A Q電極の断面の微細構造図である。

【図2】従来方法の第1比較例により作製した一体構造のP D A A Q電極を説明するための図であって、同図(a)はP D A A Q電極を乾燥した時のひずみを模式的に示す図であり、同図(b)はP D A A Q電極のひずみが分散された様子を模式的に示す図である。

【図3】従来方法の第1比較例に本発明を適用して作製した一体構造のP D A A Q電極を説明するための図であって、同図(a), (b)はP D A A Q電極における、乾燥時のひずみによる集電体1からの剥離の様子を模式的に示す図であり、同図(c)はP D A A Q電極に本発明を適用して、乾燥時のひずみと集電体1からの剥離が抑制された様子を模式的に示す断面図である。



【図4】本発明の第2実施形態の方法で作製したPDAAQ電極を上方から見た模式図である。

【図5】本発明にかかる電池用電極製造方法、及び電池用電極並びに二次電池の第3実施形態で作製したPDAAQ電極を説明するための図であって、同図(a)はPDAAQ電極を断面から見た模式図であり、同図(b)はPDAAQ電極の断面の微細構造を模式的に示す図である。

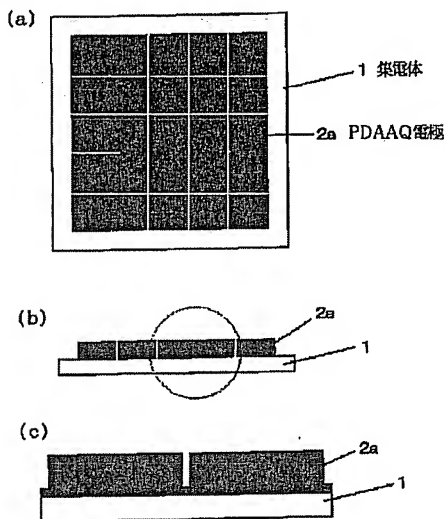
【図6】従来方法の第1比較例により作製した一体構造のPDAAQ電極を上方から見た模式図である。

【図7】従来方法の第2比較例を説明するための図であって、同図(a)は従来方法の第2比較例に用いたマスクの構造を模式的に示す図であり、同図(b)は従来方法の第2比較例において、成膜後、マスク除去時に電極が持ち上げられ、集電体から剥離する様子を模式的に示す図である。

【図8】本発明の第1乃至第3実施形態により作製したPDAAQ電極の各膜厚および従来方法の第1、2比較例により作製したPDAAQ電極の各膜厚に対する歩留まりを示す図である。

\*20

【図1】

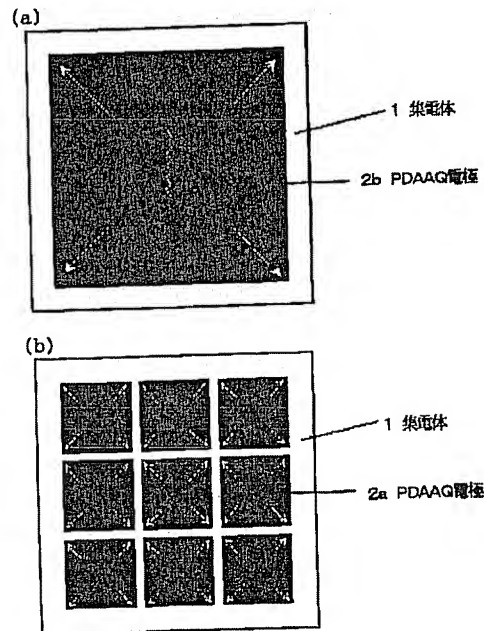


\*【図9】本発明の第1乃至第3実施形態により作製したPDAAQ電極および従来方法の第1、2比較例により作製したPDAAQ電極の放電特性を比較して示す図である。

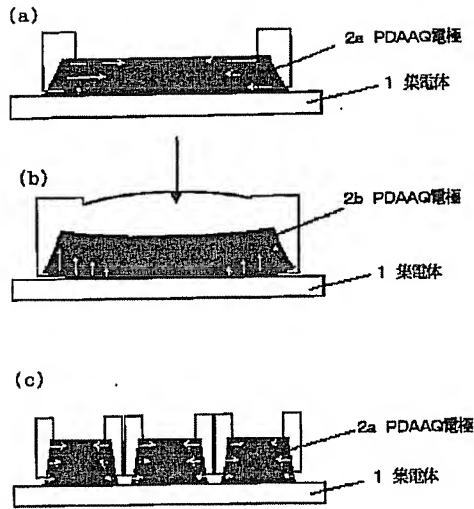
【符号の説明】

- 1…集電体
- 2a…本発明の第1実施形態により作製されたPDAAQ電極
- 2b…従来方法の第1比較例により作製された一体構造のPDAAQ電極
- 2c…本発明の第2実施形態により作製されたPDAAQ電極
- 2d…本発明の第3実施形態により作製されたPDAAQ電極（分割後のPDAAQ電極）
- 2e…本発明の第3実施形態により作製されたPDAAQ電極（二度目に成膜したPDAAQ電極）
- 2f…従来方法の第2比較例で形成されたPDAAQ電極
- 3…従来方法の第2比較例での成膜に用いたマスク

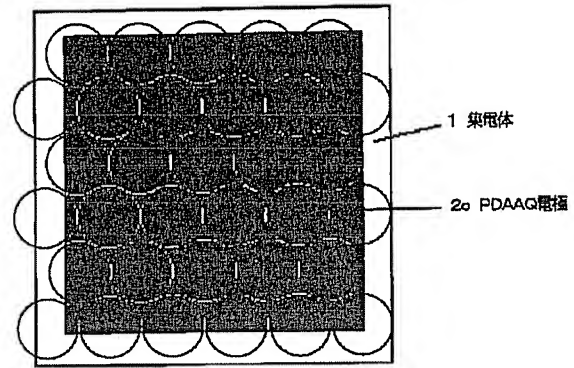
【図2】



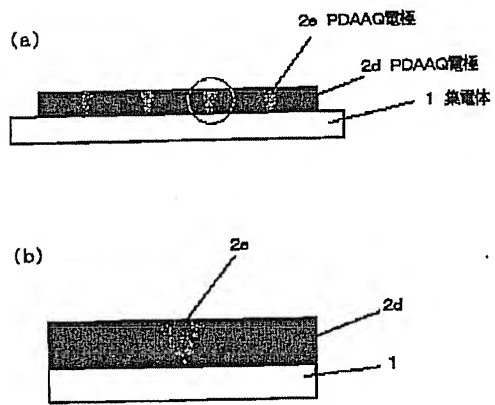
【図3】



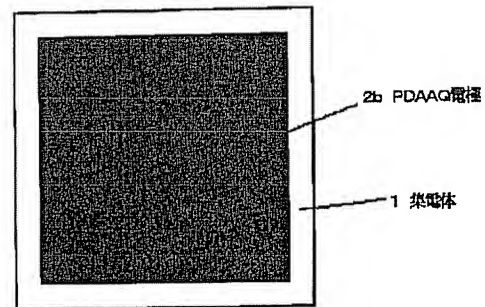
【図4】



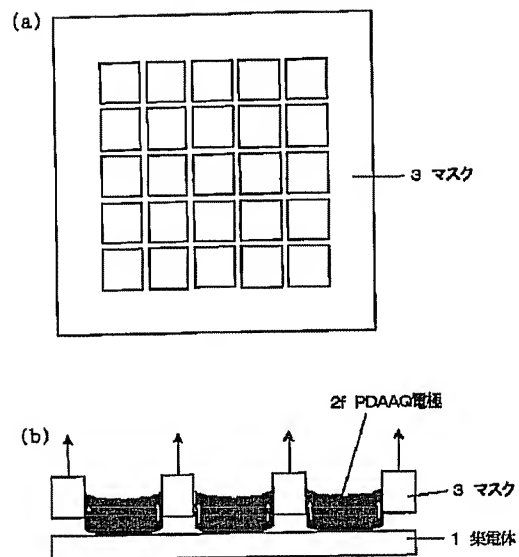
【図5】



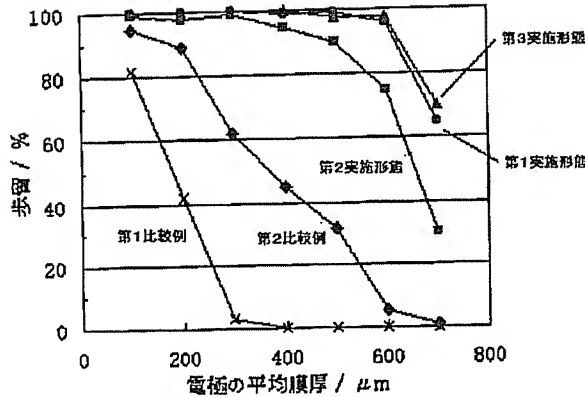
【図6】



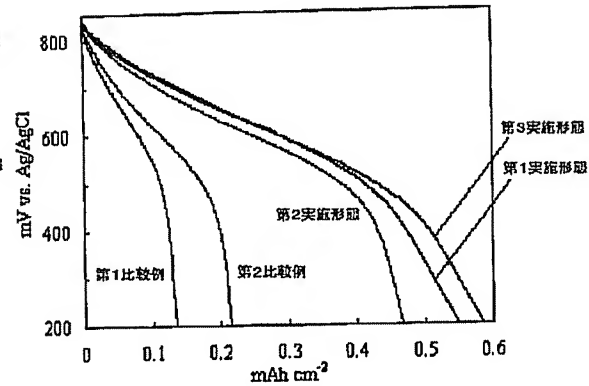
【図7】



【図8】



【図9】



## 【手続補正書】

【提出日】平成12年1月14日（2000. 1. 14）

## 【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】 単位面積あたりの容量の増加及び電池全体に占める電極の割合の増加を図り、電池の大型化を容易にする電池用電極製造方法であって、  
活物質としてポリマーを含む電極合剤を集電体上に成膜して電極を形成する成膜工程と、  
当該成膜された後の電極を所定の複数部分に分割する分割工程と、  
当該複数部分に分割された電極を所定温度雰囲気内で乾燥させる乾燥工程とを有し、  
前記活物質に用いるポリマーが、プロトンの吸脱着、及び／またはプロトンを除く他のイオンのドーブ並びに脱ドーブに伴う酸化還元反応を生じる高分子化合物を含むことを特徴とする電池用電極製造方法。

【請求項2】 単位面積あたりの容量の増加及び電池全体に占める電極の割合の増加を図り、電池の大型化を容易にする電池用電極製造方法であって、  
導電材としてポリマーを含む電極合剤を集電体上に成膜して電極を形成する成膜工程と、  
当該成膜された後の電極を所定の複数部分に分割する分割工程と、  
当該複数部分に分割された電極を所定温度雰囲気内で乾燥させる乾燥工程とを有し、  
前記導電材に用いるポリマーが、分子主鎖に $\pi$ 共役を有するとともに所定の導電性を有する高分子化合物を含む

ことを特徴とする電池用電極製造方法。

【請求項3】 前記成膜工程が、印刷方法により前記集電体上に前記電極合剤を塗工する工程を含むことを特徴とする請求項1または2に記載の電池用電極製造方法。

【請求項4】 単位面積あたりの容量の増加及び電池全体に占める電極の割合の増加を図り、電池の大型化を容易にする電池用電極構造であって、  
活物質としてのポリマーを含む電極合剤を集電体上に成膜し当該成膜された後の電極を複数部分に分割しその後乾燥させた電極を有し、  
前記活物質に用いるポリマーが、プロトンの吸脱着、及び／またはプロトンを除く他のイオンのドーブ並びに脱ドーブに伴う酸化還元反応を生じる高分子化合物を含むことを特徴とする電池用電極構造。

【請求項5】 単位面積あたりの容量の増加及び電池全体に占める電極の割合の増加を図り、電池の大型化を容易にする電池用電極構造であって、  
導電材としてのポリマーを含む電極合剤を集電体上に成膜し当該成膜された後の電極を複数部分に分割しその後乾燥させた電極を有し、  
前記導電材に用いるポリマーが、分子主鎖に $\pi$ 共役を有するとともに所定の導電性を有する高分子化合物を含むことを特徴とする電池用電極構造。

【請求項6】 単位面積あたりの容量の増加及び電池全体に占める電極の割合の増加を図り、電池の大型化を容易にする電池用電極構造を有する二次電池であって、  
前記電池用電極構造が、活物質としてのポリマーを含む電極合剤を集電体上に成膜し当該成膜された後の電極を複数部分に分割しその後乾燥させた電極を有し、  
前記活物質に用いるポリマーが、プロトンの吸脱着、及び／またはプロトンを除く他のイオンのドーブ並びに脱ドーブに伴う酸化還元反応を生じる高分子化合物を含む

ことを特徴とする二次電池。

【請求項7】 単位面積あたりの容量の増加及び電池全体に占める電極の割合の増加を図り、電池の大型化を容易にする電池用電極構造を有する二次電池であって、前記電池用電極構造が、導電材としてのポリマーを含む電極合剤を集電体上に成膜し当該成膜された後の電極を複数部分に分割しその後乾燥させた電極を有し、前記導電材に用いるポリマーが、分子主鎖に $\pi$ 共役を有するとともに所定の導電性を有する高分子化合物を含むことを特徴とする二次電池。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0006

【補正方法】変更

【補正内容】

【0006】

【課題を解決するための手段】請求項1に記載の発明の要旨は、単位面積あたりの容量の増加及び電池全体に占める電極の割合の増加を図り、電池の大型化を容易にする電池用電極製造方法であって、活物質としてポリマーを含む電極合剤を集電体上に成膜して電極を形成する成膜工程と、当該成膜された後の電極を所定の複数部分に分割する分割工程と、当該複数部分に分割された電極を所定温度雰囲気内で乾燥させる乾燥工程とを有し、前記活物質に用いるポリマーが、プロトンの吸脱着、及び／またはプロトンを除く他のイオンのドーブ並びに脱ドーブに伴う酸化還元反応を生じる高分子化合物を含むことを特徴とする電池用電極製造方法に存する。また、請求項2に記載の発明の要旨は、単位面積あたりの容量の増加及び電池全体に占める電極の割合の増加を図り、電池の大型化を容易にする電池用電極製造方法であって、導電材としてポリマーを含む電極合剤を集電体上に成膜して電極を形成する成膜工程と、当該成膜された後の電極を所定の複数部分に分割する分割工程と、当該複数部分に分割された電極を所定温度雰囲気内で乾燥させる乾燥工程とを有し、前記導電材に用いるポリマーが、分子主鎖に $\pi$ 共役を有するとともに所定の導電性を有する高分子化合物を含むことを特徴とする電池用電極製造方法に存する。また、請求項3に記載の発明の要旨は、前記成膜工程が、印刷方法により前記集電体上に前記電極合剤\*

\*を塗工する工程を含むことを特徴とする請求項1または2に記載の電池用電極製造方法に存する。また、請求項4に記載の発明の要旨は、単位面積あたりの容量の増加及び電池全体に占める電極の割合の増加を図り、電池の大型化を容易にする電池用電極構造であって、活物質としてのポリマーを含む電極合剤を集電体上に成膜し当該成膜された後の電極を複数部分に分割しその後乾燥させた電極を有し、前記活物質に用いるポリマーが、プロトンの吸脱着、及び／またはプロトンを除く他のイオンのドーブ並びに脱ドーブに伴う酸化還元反応を生じる高分子化合物を含むことを特徴とする電池用電極構造に存する。また、請求項5に記載の発明の要旨は、単位面積あたりの容量の増加及び電池全体に占める電極の割合の増加を図り、電池の大型化を容易にする電池用電極構造であって、導電材としてのポリマーを含む電極合剤を集電体上に成膜し当該成膜された後の電極を複数部分に分割しその後乾燥させた電極を有し、前記導電材に用いるポリマーが、分子主鎖に $\pi$ 共役を有するとともに所定の導電性を有する高分子化合物を含むことを特徴とする電池用電極構造に存する。また、請求項6に記載の発明の要旨は、単位面積あたりの容量の増加及び電池全体に占める電極の割合の増加を図り、電池の大型化を容易にする電池用電極構造を有する二次電池であって、前記電池用電極構造が、活物質としてのポリマーを含む電極合剤を集電体上に成膜し当該成膜された後の電極を複数部分に分割しその後乾燥させた電極を有し、前記活物質に用いるポリマーが、プロトンの吸脱着、及び／またはプロトンを除く他のイオンのドーブ並びに脱ドーブに伴う酸化還元反応を生じる高分子化合物を含むことを特徴とする二次電池に存する。また、請求項7に記載の発明の要旨は、単位面積あたりの容量の増加及び電池全体に占める電極の割合の増加を図り、電池の大型化を容易にする電池用電極構造を有する二次電池であって、前記電池用電極構造が、導電材としてのポリマーを含む電極合剤を集電体上に成膜し当該成膜された後の電極を複数部分に分割しその後乾燥させた電極を有し、前記導電材に用いるポリマーが、分子主鎖に $\pi$ 共役を有するとともに所定の導電性を有する高分子化合物を含むことを特徴とする二次電池に存する。

フロントページの続き

(72)発明者 原田 学  
東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内

(72)発明者 藤原 正樹  
東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内

(72)発明者 西山 利彦  
東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内

F ターム(参考) 5H003 AA02 BA01 BA04 BB14 BB32  
BB35 BB36 BB47  
5H014 AA02 AA04 BB01 BB04 BB08  
CC01 EE03  
5H029 AJ03 AK16 AL16 CJ02 CJ04  
CJ18 CJ22 DJ07 DJ08 EJ13